VUIBERT PRÉPAS

MÉTHODES • EXERCICES • PROBLÈMES

CHIMIE
PCSI

Tout le programme

- Rappels de cours
- Conseils de méthode
- Exercices guidés
- Exercices d'approfondissement
- Analyses documentaires
- Problèmes de synthèse
- Tous les corrigés détaillés

J. Appenzeller
J.-L. Dormieux
A. Morland
C. Vilain

Vuibert

VISIT…

LANZAROTE Caliente.com

Dans la même collection :

MATHÉMATIQUES MPSI, *R. Mansuy*

MATHÉMATIQUES PCSI-PTSI, *X. Oudot & V. Queffelec*

MATHÉMATIQUES TSI 1re ANNÉE, *K. Commault, É. Mercier, S. Passerat & E. Tournesac*

MATHÉMATIQUES TSI 2e ANNÉE, *D. Broizat, S. Passerat & E. Tournesac*

MATHÉMATIQUES PC/PC*-PSI/PSI*-PT/PT*, *V. Queffelec, H. Cerf Danon & V. Lods*

MATHÉMATIQUES MP/MP*, *X. Oudot, H. Cerf Danon & V. Lods*

OPTION INFORMATIQUE MPSI-MP/MP*, *R. Mansuy*

INFORMATIQUE POUR TOUS - 1re ET 2e ANNÉES, *A. Caignot, M. Dérumaux, L. Moisan & J. Labasque*

PHYSIQUE MPSI-PCSI-PTSI, *M. Cavelier, J. Cubizolles, G. Delannoy, E. Jahier & C. Jorssen*

PHYSIQUE PSI/PSI*, *F. Bruneau, M. Cavelier, C. Delacour, E. Jahier, C. Jorssen, Y. Lozier, M. Marchand-Hartog & Ph. Ribière*

CHIMIE PCSI, *L. Almeras, J. Appenzeller, C. Giroud & C. Vilain*

CHIMIE MPSI-PTSI, *L. Almeras, J. Appenzeller, C. Giroud & C. Vilain*

CHIMIE PC/PC*, *H. Arcostanzo, F. Édard & D. Loeuillet*

SCIENCES INDUSTRIELLES DE L'INGÉNIEUR MPSI-PCSI-PTSI, *A. Caignot, V. Crespel, M. Dérumaux, C. Garreau, P. Kaszinski, B. Martin & S. Roux*

SCIENCES INDUSTRIELLES DE L'INGÉNIEUR MP/MP*-PSI/PSI*-PT/PT*, *A. Caignot, V. Crespel, M. Dérumaux, C. Garreau, B. Martin, A. Redondo, S. Roux*

Pour s'entraîner :

MATHÉMATIQUES MPSI, *A. Bechata & N. de Granrut*

MATHÉMATIQUES MP/MP*, *D. Caffin, M. Lichtenberg & X. Oudot*

PHYSIQUE MPSI-PCSI-PTSI, *F. Bruneau, M. Cavelier, Y. Lozier & M. Strubel*

SCIENCES INDUSTRIELLES DE L'INGÉNIEUR MPSI-PCSI-PTSI, *A. Caignot, F. Golanski, F. Hospital, D. Iceta, X. Pessoles & D. Violeau*

Retrouvez tous nos ouvrages sur
www.vuibert.fr



Maquette et mise en page : Sébastien Mengin / Édilibre
Couverture et liminaires : Les PAOistes

ISBN : 978-2-311-40224-7

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au Centre français d'exploitation du droit de copie : 20 rue des Grands Augustins, F-75006 Paris. Tél. : 01 44 07 47 70

© Vuibert – juillet 2016 – 5 allée de la 2e DB, 75015 Paris

Table des matières

Retrouvez sur le site www.vuibert.fr,
à la page du livre, des annexes,
des contenus numériques ainsi que des exercices complémentaires.

Chapitre 1. **Les états physico-chimiques de la matière : évolution et équilibre** **5**

1. Les états physico-chimiques de la matière **5** – 2. Activité et loi de l'équilibre chimique **6** – 3. Évolution et équilibre d'un système physico-chimique **6** – **Exercices 7** – **Corrigés 16**

Chapitre 2. **Cinétique chimique** **27**

1. Définitions et lois de vitesse pour un réacteur fermé, homogène et isochore **27** – 2. Évolution temporelle des concentrations **28** – 3. Détermination de l'ordre d'une réaction **28** – 4. Cinétique en réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent **28** – 5. Mécanismes réactionnels **29** – **Exercices 31** – **Corrigés 43**

Chapitre 3. **Périodicité des propriétés chimiques des éléments** **59**

1. Constituants de l'atome **59** – 2. Vocabulaire **59** – 3. Isotopie **59** – 4. Quantification de l'énergie et spectroscopie **60** – 5. Configuration électronique **60** – 6. Classification périodique des éléments **61** – **Exercices 63** – **Corrigés 73**

Chapitre 4. **Architecture des molécules et interactions intermoléculaires** **81**

1. Formalisme de LEWIS **81** – 2. Mésomérie **82** – 3. Géométrie VSEPR **84** – 4. Liaisons polarisées et polarité d'une molécule **85** – 5. Interactions intermoléculaires **86** – 6. Solvants **88** – **Exercices 90** – **Corrigés 100**

Chapitre 5. **Nomenclature, représentation et stéréochimie des molécules** **119**

1. Nomenclature des molécules organiques **119** – 2. Représentation des molécules organiques **120** – 3. Stéréoisomérie de configuration **120** – 4. Stéréoisomérie de conformation **123** – 5. Organigramme de l'isomérie **126** – **Exercices 127** – **Corrigés 138**

Chapitre 6. **Analyse spectroscopique** **157**

1. Spectroscopie UV-visible **157** – 2. Spectroscopie Infra-Rouge (IR) **159** – 3. Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^{1}H) **161** – **Exercices 164** – **Corrigés 171**

Chapitre 7. **Réactivité en chimie organique, substitutions nucléophiles et éliminations** . **181**

1. Vocabulaire **181** – 2. Réactivité comparée **183** – 3. Contrôle des réactions et modèle de réactivité **184** – 4. Substitutions nucléophiles **184** – 5. β-élimination bimoléculaire E2 **185** – 6. Compétition élimination/substitution nucléophile **186** – **Exercices 187** – **Corrigés 192**

Chapitre 8. **Additions nucléophiles et stratégie de synthèse** **203**

1. Additions nucléophiles sur un groupe carbonyle **203** – 2. Structure, synthèse et réactivité des organomagnésiens mixtes **203** – 3. Approche élémentaire de la stratégie de synthèse **206** – **Exercices 208** – **Corrigés 214**

Chapitre 9. **Cristallochimie** **223**

1. Définitions et maille compacte CFC
(cubique à faces centrées) **223** – 2. Les différents types de cristaux **224** – **Exercices 226** – **Corrigés 235**

Chapitre 10. **Réactions d'oxydoréduction** **247**

1. Nombre d'oxydation **247** – 2. Couple oxydant/réducteur **248** – 3. Réaction d'oxydoréduction **249** – 4. Piles électrochimiques **250** – 5. Potentiel d'électrode – formule de Nernst **251** – 6. Diagrammes de prédominance et d'existence **252** – 7. Aspect thermodynamique d'une réaction d'oxydoréduction **254** – **Exercices 255** – **Corrigés 261**

Chapitre 11. **Réactions acido-basiques** **271**

1. Définitions **271** – 2. L'eau solvant ampholyte **272** – 3. Force des acides et des bases **272** – 4. Diagramme de prédominance **273** – 5. pH d'une solution aqueuse **274** – 6. Titrages acido-basiques **275** – **Exercices 277** – **Corrigés 286**

Chapitre 12. **Réactions de complexation** **297**

1. Définitions **297** – 2. Nomenclature des complexes **298** – 3. Constante de formation globale d'un complexe **298** – 4. Diagramme de prédominance **298** – 5. Complexation et pH **299** – **Exercices 300** – **Corrigés 309**

Chapitre 13. **Réactions de précipitation** **319**

1. Définitions **319** – 2. Condition de précipitation **319** – 3. Solubilité **320** – 4. Diagramme d'existence d'un précipité **321** – 5. Dosage par précipitation **321** – **Exercices 322** – **Corrigés 328**

Chapitre 14. **Diagrammes E-pH et E-pL** **337**

1. Frontières entre les domaines **337** – 2. Attribution des domaines aux espèces **337** – 3. Utilisation des diagrammes E-pH **338** – 4. Diagrammes E-pL **339** – **Exercices 340** – **Corrigés 352**

Chapitre 15. **Activation et protection de fonctions** **369**

1. Activation et protection de fonctions **369** – 2. Schémas de réactivité des alcools et des dérivés carbonylés (aldéhydes et cétones) **370** – 3. Activation de la fonction alcool **371** – 4. Activation du groupe carbonyle **373** – 5. Méthodes **373** – **Exercices 376** – **Corrigés 386**

Chapitre 16. **Oxydoréduction en chimie organique** **403**

1. Réactions d'oxydoréduction en chimie organique et méthode de calcul du nombre d'oxydation en chimie organique **403** – 2. Principaux couples redox et transformations de groupes fonctionnels rencontrés en chimie organique **404** – 3. Méthodes d'oxydation des alcools en dérivés carbonylés et acide carboxylique **406** – 4. Méthodes d'oxydation des alcènes : oxydation ménagée en diols et coupures oxydantes, cycle catalytique **407** – **Exercices 409** – **Corrigés 419**

Chapitre 1

Les états physico-chimiques de la matière : évolution et équilibre

Les doubles-flèches seront utilisées pour modéliser les équations de réaction.

1. Les états physico-chimiques de la matière

1.1. Définitions et propriétés

État de la matière	Gaz	Liquide	Solide
Force des interactions	Interactions intermoléculaires faibles*	Interactions intermoléculaires fortes*	Interactions intermoléculaires fortes*
Ordre/désordre	État le plus désordonné	Disposition irrégulière des entités	Solide cristallin : état le plus ordonné, disposition régulière des entités Solide amorphe : disposition irrégulière des entités
Miscibilité	Un mélange de gaz forme une seule phase uniforme	Miscibilité (une seule phase) ou non (deux phases) de deux liquides	Les solides ne se mélangent pas : chaque solide constitue une phase où il est seul**
Modélisation	Modèle du gaz parfait (particules ponctuelles et sans interactions). Équation d'état : $PV = nRT$ avec : P en Pa, V en m^3, T en K, n en mol et R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}.	Fluide incompressible	Solide cristallin (*cf.* chapitre 9)

* l'ordre de grandeur des interactions intermoléculaires est le même mais suivant l'état, les particules disposent ou non de suffisamment d'énergie cinétique pour échapper à l'interaction intermoléculaire. La notion d'interactions intermoléculaires faibles/fortes est donc relative à l'énergie cinétique des particules.

** ceci n'est pas vrai dans le cas des solutions solides (alliages) étudiées au chapitre 9.

2. Activité et loi de l'équilibre chimique

L'activité a_i du constituant A_i est une grandeur sans dimension :

- soluté en solution diluée : $a_i = \frac{[A_i]}{C^\circ}$, avec $C^\circ = 1$ mol.L^{-1} ;
- gaz parfait : $a_i = \frac{P_i}{P^\circ}$, avec $P^\circ = 1$ bar ;
- liquide, solide pur ou solvant d'une solution diluée : $a_i = 1$.

► Le **quotient de réaction** d'une réaction chimique dont le bilan est : $0 = \sum_i \nu_i A_i$ s'écrit : $Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$ où a_i est l'activité du constituant A_i.

► **Loi de l'équilibre chimique** : quel que soit l'état initial, lorsque l'équilibre est atteint, le quotient de réaction Q prend une unique valeur $K^\circ(T)$ qui ne dépend que de la température. K° est la constante d'équilibre de la réaction à la température T considérée.

$$Q_{\text{éq}} = \prod_i a_{i,\text{éq}}^{\nu_i} = K^\circ(T)$$

3. Évolution et équilibre d'un système physico-chimique

Critère d'évolution d'un système homogène :

- si $Q = K^\circ$, le système est à l'équilibre chimique ;
- si $Q < K^\circ$, le système évolue dans le sens direct (formation des produits) ;
- si $Q > K^\circ$, le système évolue dans le sens indirect (formation des réactifs).

► Position de l'équilibre : on distingue suivant la valeur de K°, trois cas :

- réaction quantitative (ou quasi-totale) ($K^\circ > 10^4$), le réactif limitant est presque intégralement consommé : $\xi_{\text{éq}} \approx \xi_{\text{max}}$;
- réaction très peu avancée ($K^\circ < 10^{-4}$), les réactifs ne sont presque pas consommés : $\xi_{\text{éq}} \approx 0$;
- réaction limitée ($10^{-4} < K^\circ < 10^4$), les réactifs sont partiellement consommés : $0 < \xi_{\text{éq}} < \xi_{\text{max}}$.

Méthode

Détermination de la composition du système à l'état final

Il faut tout d'abord écrire le tableau d'avancement de la réaction.

- Si la réaction est **quantitative**, il faut déterminer le **réactif limitant** et en déduire ξ_{max}.
- Si la réaction est **limitée**, il faut établir, à l'aide de la **loi de l'équilibre chimique,** l'expression de K° en fonction de $\xi_{\text{éq}}$ et **résoudre l'équation** afin de déterminer la valeur de $\xi_{\text{éq}}$.
- Si la réaction est très peu avancée, il faut **établir, à l'aide de la loi de l'équilibre chimique, l'expression de** K° en fonction de $\xi_{\text{éq}}$ et faire une **approximation sur** $\xi_{\text{éq}}$ (négligeable devant les quantités de matière initiales) et résoudre l'équation afin de déterminer la valeur de $\xi_{\text{éq}}$.

Exercices

Les états physico-chimiques de la matière : évolution et équilibre

Exercices guidés

●○○ **Exercice A Diagramme (P,T) de l'eau (d'après CCP TSI 2015)** (5 min.)

On donne le diagramme pression/température (P,T) de l'eau ci-dessous ainsi que le document ci-après :

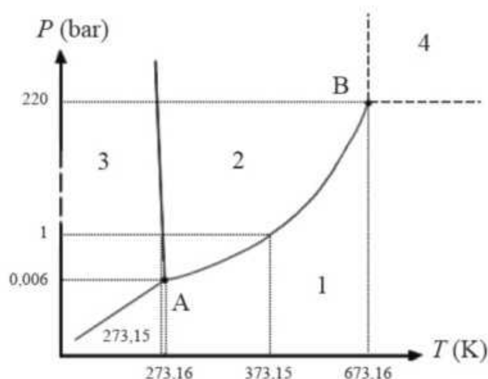


Figure 1.1

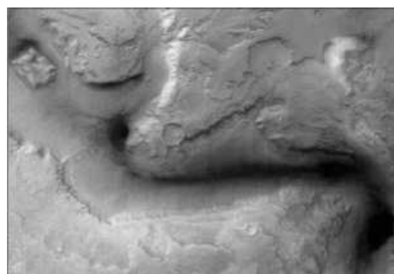


Figure 1.2. Image prise par la caméra haute résolution utilisée lors de la mission *Mars Express*. On observe le canal *Reull Vallis* qui a jadis été façonné par l'eau.

> L'eau sur Mars (d'après *Espace et éducation*, CRDP de l'Académie de Versailles)
>
> Si l'eau n'existe plus sous forme liquide, elle a dû, néanmoins, être présente sous cette forme dans le passé. Les volcans martiens ont dû éjecter de l'hydrogène et de l'oxygène qui ont donné naissance à de l'eau dont les canaux conservent la trace de son écoulement. Lors d'un refroidissement ultérieur de la planète, l'eau a dû disparaître sous forme de glace dans le sol. Un élément qui vient de confirmer cette hypothèse est la présence de dépôts de sel au creux de dépressions vers lesquels serpentent les canaux.

1. Associer aux domaines numérotés de 1 à 4 (Figure 1.1) l'état physique dans lequel se trouve l'eau parmi les propositions suivantes : solide, liquide, gaz et fluide supercritique.
2. Donner les noms des points A et B et expliquer à quoi ils correspondent.

3. D'après le texte, sous quel état physique se trouve essentiellement l'eau sur Mars aujourd'hui ?
4. Valider cette hypothèse en utilisant le diagramme (P, T) et les données ci-dessous.

Données pour Mars : température moyenne en surface : −100 °C à 0 °C ; pression atmosphérique : 600 Pa.

●○○ Exercice B Lixiviation du spodumène (d'après Mines-Ponts) (10 min.)

Le spodumène (aluminosilicate solide contenant du lithium dont la formule est donnée ci-dessous) peut être dissous dans de l'acide sulfurique à 93 % en masse, introduit en excès par rapport à la stœchiométrie de la réaction ci-dessous. Cette lixiviation avec de l'eau met en solution le lithium :



$$\{4\ SiO_2,\ Al_2O_3,\ Li_2O\}(s) + 8H^+(aq) = 2Li^+(aq) + 2Al^{3+}(aq) + 4SiO_2(s) + 4H_2O(\ell).$$

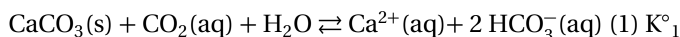
On considère la réaction précédente comme totale et on considère pour simplifier que les deux acidités de l'acide sulfurique sont fortes (un équivalent d'acide sulfurique libère quantitativement deux H^+ en solution aqueuse).

Quel est le volume minimal d'acide sulfurique à 93 % en masse nécessaire pour dissoudre 1 mole de spodumène ?

Données : masse molaire de H_2SO_4 : $M_{H_2SO_4} = 98$ g.mol^{-1} ; Densité d'une solution d'acide sulfurique à 93 % en masse : $d \approx 2$; Masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1$ g.mL^{-1}.

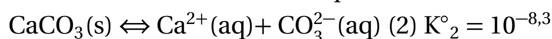
●●○ Exercice C Dissolution du carbonate de calcium (d'après CAPES) (10 min.)

Pour mettre en évidence un dégagement de dioxyde de carbone, on utilise de l'eau de chaux (solution saturée d'oxyde de calcium qui s'hydrate dans l'eau en hydroxyde de calcium). On constate l'apparition d'un précipité de carbonate de calcium $CaCO_3(s)$ (« trouble de l'eau de chaux »). En présence d'un excès de CO_2, ce précipité se redissout selon :

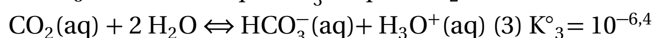


$$CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \rightleftarrows Ca^{2+}(aq) + 2\ HCO_3^-(aq)\ (1)\ K°_1$$

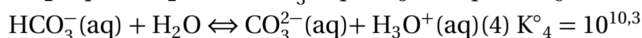
On donne les constantes d'équilibre associées aux équilibres (2) à (4) suivants :



$CaCO_3(s) \Leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ (2) $K°_2 = 10^{-8,3}$



$CO_2(aq) + 2\ H_2O \Leftrightarrow HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$ (3) $K°_3 = 10^{-6,4}$

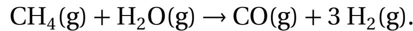


$HCO_3^-(aq) + H_2O \Leftrightarrow CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$ (4) $K°_4 = 10^{10,3}$

1. Donner les expressions de $K°_1$, $K°_2$, $K°_3$ et $K°_4$ déduites de la loi des équilibres chimiques. On donnera les expressions des activités des différentes espèces.
2. Proposer deux méthodes pour déterminer $K°_1$ en fonction de $K°_2$, $K°_3$ et $K°_4$. Faire l'application numérique et conclure sur la position de l'équilibre.
3. Certains organismes marins ont une coquille à base de carbonate de calcium. Quelle est la conséquence d'une augmentation du dioxyde de carbone dissous pour ces organismes marins ?

●●● Exercice D Critère d'évolution et d'équilibre (d'après AGRO) (3 min.)

Un mode de préparation du dihydrogène met en jeu la réaction en phase gaz d'équation :



$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + 3\,H_2(g).$$

La réaction se déroule sous une pression totale constante $P = 10$ bar. La température du système demeure constante et telle que la constante d'équilibre $K°$ est égale à 15. Initialement, le système contient $n_1 = 10$ mol de méthane CH_4, $n_2 = 30$ mol d'eau, $n_3 = 5$ mol de monoxyde de carbone CO et $n_4 = 15$ mol de dihydrogène H_2.

1. Exprimer la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles des constituants à l'équilibre.
2. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de la quantité de matière de chacun des constituants et de la pression totale. Montrer que la valeur initiale Q_0 du quotient de réaction vaut 1,6.
3. Le système est-il à l'équilibre chimique ? Sinon, préciser dans quel sens évolue la réaction.

Exercices

●●○ Exercice 1 Emploi de propergols (d'après e3a) (15 min.)

La monométhylhydrazine CH_6N_2 et la diméthylhydrazine asymétrique $C_2H_8N_2$, molécules dérivées de l'hydrazine, sont des propergols pour fusées utilisés notamment par le programme spatial européen Ariane en association avec le peroxyde d'azote N_2O_4 qui constitue le comburant. Le pouvoir de propulsion d'un propergol est directement lié à la quantité de produits gazeux émis par sa combustion pour un gramme de mélange stœchiométrique propergol/comburant. Cette combustion sera considérée comme quantitative.

1. Sachant que la réaction de N_2O_4 avec chacun des dérivés de l'hydrazine, CH_6N_2 et $C_2H_8N_2$, conduit à la formation de diazote, de dioxyde de carbone et d'eau (sous forme gazeuse), écrire les équations des réactions correspondantes (avec, dans chaque cas, un coefficient stœchiométrique unité pour le dérivé de l'hydrazine).
2. Déterminer littéralement la quantité de matière $n_{CH_6N_2}$ de monométhylhydrazine contenue dans $m_0 = 1$ g de mélange stœchiométrique monométhylhydrazine/peroxyde d'azote. Effectuer l'application numérique.
3. En déduire la quantité de matière $n_{1,gaz}$ de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme de ce mélange.
4. Déterminer de même la quantité de matière $n_{2,gaz}$ de produits gazeux émise par la combustion d'un gramme du mélange diméthylhydrazine asymétrique/peroxyde d'azote.
5. Déduire du rapport $n_{1,gaz}/n_{2,gaz}$ le meilleur propergol.

Données : Masses molaires : $M(CH_6N_2) = 46$ g.mol^{-1} ; $M(C_2H_8N_2) = 60$ g.mol^{-1} ; $M(N_2O_4) = 92$ g.mol^{-1}.

●○○ Exercice 2 Combustion de l'octane (d'après G2E) (10 min.)

Dans une automobile, on utilise comme carburant de l'octane (C_8H_{18}) et comme comburant de l'air (20 % de dioxygène O_2 et 80 % de diazote N_2). L'automobile consomme 6 L de carburant liquide aux 100 km à la vitesse de 90 km/h.

1. Écrire l'équation de la réaction de combustion avec le dioxygène.
2. Déterminer, dans les conditions normales de température et de pression, le volume d'air nécessaire à la combustion des 6 litres d'octane. On rappelle que, dans ces conditions, le volume molaire d'un gaz est de 22,4 $L.mol^{-1}$. On suppose la réaction de combustion quasi-totale et les réactifs introduits dans les conditions stœchiométriques.
3. Dans les mêmes conditions, en déduire le volume de CO_2 produit.
4. Calculer, en g/km, la masse de CO_2 rejetée par km parcouru à la vitesse de 90 km/h.

Données : masse volumique de l'octane : $\rho_{oct} = 700$ $kg.m^{-3}$; masses molaires de l'octane et du dioxyde de carbone : $M_{oct} = 114$ $g.mol^{-1}$ et $M_{CO_2} = 44$ $g.mol^{-1}$.

●●○ Exercice 3 Dimérisation du dioxyde d'azote (d'après e3a, 2014) (10 min.)

Le dioxyde d'azote est en équilibre avec son dimère : $2\ NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$.

La constante d'équilibre de cette réaction vaut 10,2 à 298 K.

L'équilibre est réalisé à 298 K sous une pression constante maintenue à 4 bar.

Déterminer et calculer les pressions partielles de chaque gaz à l'équilibre.

●●○ Exercice 4 Réduction de la magnésie par le silicium (d'après CCP) (15 min.)

Industriellement, l'opération de réduction de la magnésie MgO par le silicium Si en vue d'obtenir du magnésium Mg a lieu dans un four à la température de 1 773 K. De la silice SiO_2 est également obtenue dans ce procédé.

1. Écrire l'équation de la réaction précédente en précisant l'état physique de chaque composé. On prendra un coefficient stœchiométrique égal à 2 pour la magnésie.
2. On donne, pour la réaction précédente, la valeur de la constante d'équilibre à 1 773 K : $K° = 7{,}74 \times 10^{-5}$. On considérera les phases condensées comme non miscibles. Exprimer la pression P_{eq} à l'équilibre en fonction de $K°$ et $P° = 1$ bar. Calculer P_{eq} à 1 773 K.
3. On note P la pression hors équilibre. Dans quelle gamme de pression la réaction se produit-elle dans le sens souhaité ? Qu'en déduire sur la conduite opératoire du procédé ?

Données :

Composé	Mg	Si	MgO	SiO_2
T_{fus} (K)	923	1 700	2 550	1 973
T_{vap} (K)	1 380	2 560		> 2 600

●●● Exercice 5 Étude thermodynamique de la dissociation du chlorure de sulfuryle (d'après Capes) (15 min.)

On étudie la réaction de décomposition du chlorure de sulfuryle :



$$SO_2Cl_2(g) \rightleftarrows SO_2(g) + Cl_2(g)$$

On donne les valeurs de la constante d'équilibre à $\theta_1 = 102$ °C : $K°_1 = 1{,}96$

1. On introduit dans une enceinte, initialement vide, $n_0 = 1{,}00$ mol de chlorure de sulfuryle gazeux pur, à pression $P_0 = 1{,}00$ bar et à température $\theta_1 = 102$ °C. Déterminer le coefficient de dissociation α du chlorure de sulfuryle à l'équilibre, défini par :

$$\alpha = \frac{n_{SO_2Cl_2,\text{dissocié à l'équilibre}}}{n_{SO_2Cl_2,\text{présent initialement}}}.$$

2. À 320 °C, le chlorure de sulfuryle se décompose totalement. Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle est introduite dans un récipient de volume V constant, maintenu à $T = 320$°C. La pression initiale, mesurée immédiatement après introduction du chlorure de sulfuryle et avant décomposition, vaut $P_0 = 51,9$ kPa. On donne $R = 8{,}314$ J.mol^{-1}.K^{-1}.

(a) En utilisant la loi des gaz parfaits, montrer que l'on peut déterminer la concentration initiale C_0 en chlorure de sulfuryle. La calculer en mol.L^{-1}.

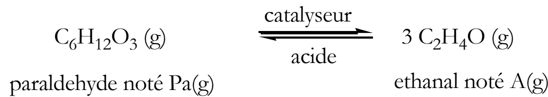
(b) Montrer que la connaissance de P à l'instant t, P_0 et T permet de calculer l'avancement volumique de la réaction, noté x, à l'instant t.

(c) Calculer la pression P_∞ dans l'enceinte au bout d'un temps très long.

Problème

●●● Problème Dépolymérisation du paraldéhyde (d'après ENS-Ulm, 2015) (20 min.)

On considère l'équilibre (noté (1)) suivant :



Expérimentalement, l'équilibre est étudié de la manière suivante : le paraldéhyde est placé dans un réacteur thermostaté de volume constant égal à 50 mL. Initialement, aucune trace d'éthanal n'est détectée. Une sonde mesure la pression d'équilibre au sein du système, dont l'évolution en fonction de la température est représentée figure 1.4.

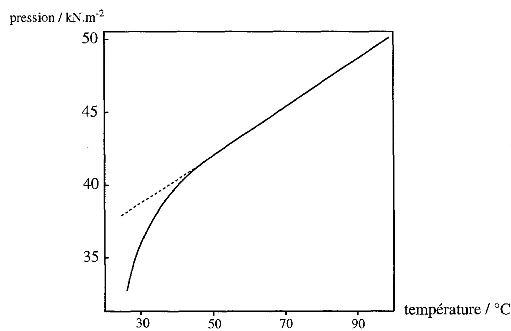


Figure 1.3. Pression d'équilibre P_{eq} en fonction de la température

L'analyse montre qu'à 100 °C, le système ne contient plus que de l'éthanal, le paraldéhyde n'étant présent qu'à l'état de traces. La phase gazeuse est modélisée comme un mélange idéal de gaz parfaits.

1. Que peut-on dire de l'évolution de la pression d'équilibre à haute température ? En déduire une estimation de la quantité de matière de paraldéhyde initialement contenue dans le réacteur et de celle d'éthanal finalement obtenue.
2. Que dire de l'influence de la température sur l'équilibre (1) ?
   On note P^*_A la pression du système contenant uniquement de l'éthanal (la quantité de matière trouvée à la question **1.** à la température T.
3. Où peut-on lire P^*_A sur la figure 1 ?
4. Montrer que la constante d'équilibre de l'équilibre (1) peut se mettre sous la forme :

$$K^\circ{}_1 = \frac{\left(3P_{\text{eq}} - P_A^*\right)^3}{4\left(P_A^* - P_{\text{eq}}\right) \times (P^\circ)^2}$$

5. En déduire la valeur de $K^\circ{}_1$ à 40 °C. Que peut-on dire de la précision de cette méthode ?

Données : $R = 8{,}31$ J.mol^{-1}.K^{-1}

Analyse documentaire

●●● Analyse documentaire Utilisation du CO_2 en phase supercritique (60 min.)

À partir de documents, analyser le rôle des fluides supercritiques en génie des procédés dans le cadre d'une chimie respectueuse de l'environnement.

Document 1 : les concepts de la chimie verte

La chimie, à la fois science et industrie, doit trouver dans l'ensemble des savoirs et savoir-faire qui la constituent des éléments de solution à un des grands défis du XXI^e siècle : la préservation de l'environnement dans une perspective de développement durable. Dans ce cadre, de nouvelles techniques se développent, notamment dans le domaine des solvants et de la catalyse, pour limiter la production de déchets et mieux respecter l'environnement : c'est la « **chimie verte** ».

Principes de la « chimie verte » publiés par Anastas et Werner à la fin des années 1990

- Prévention : produire moins de déchets plutôt qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
- Économie d'atomes : concevoir les synthèses dans le but de maximaliser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
- Concevoir des méthodes pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.
- Minimiser les besoins énergétiques des procédés chimiques : mettre au point des méthodes de synthèse dans des conditions de température et de pression ambiantes.

L'économie d'atomes, un principe de la chimie verte : ce principe stipule que les stratégies de synthèse devront privilégier l'utilisation maximale des atomes présents dans les produits de départ. Le produit final devra contenir le maximum d'atomes présents dans la matière première : c'est l'économie d'atomes, notée EA dans la suite.

EA est sans dimension, exprimée en %, définie comme le rapport de la masse des atomes récupérés dans le produit synthétisé sur la masse des atomes engagés dans la synthèse : $EA = \frac{aM_{\text{produit recherché}}}{\sum_i b_i M_{i,\text{réactif}}}$ avec a et b_i les coefficients stœchiométriques associés.

Plus ce rapport est proche de 100 %, plus la transformation est économe en atomes.

Document 2 : propriétés physiques des fluides supercritiques

On donne ci-dessous quelques propriétés des fluides supercritiques :

Table 1.1. Comparaison des propriétés d'un gaz, d'un fluide supercritique et d'un liquide (ces données indiquent un ordre de grandeur)

	Masse volumique ρ **(g.cm^{-3})**	Viscosité η (Pa.s)	Diffusivité (cm^2.s^{-1})
Gaz	$0{,}6.10^{-3}$ à 2.10^{-3}	10 à 30	1.10^{-1} à 4.10^{-1}
Fluide supercritique	0,2 à 0,5	10 à 30	$0{,}1.10^{-3}$ à 1.10^{-3}
Liquide	0,6 à 1,6	200 à 3 000	$0{,}2.10^{-5}$ à 2.10^{-5}

Table 1.2. Température et pression critique de quelques fluides supercritiques

Solvant	**Masse molaire (g.mol^{-1})**	**Température critique (°C)**	**Pression critique (bar)**	**Comportement chimique**
Dioxyde de carbone(CO_2)	44,1	31,1	73,8	inerte
Eau(H_2O)	18	374	220	amphotère, nucléophile
Méthane(CH_4)	16,04	−82,7	45,96	inflammable
Éthane(C_2H_6)	30,07	32,2	48,8	inflammable
Propane(C_3H_8)	44,1	96,6	42,5	inflammable
Éthylène(C_2H_4)	28,05	9,5	50,76	inflammable
Propylène(C_3H_6)	42,08	91	46,1	inflammable

On précise les notions ci-dessous qui seront développées dans le cours de physique :

- La viscosité d'un fluide traduit la **résistance à l'écoulement** uniforme et sans turbulence qui apparaît entre couches de fluides.
- La diffusivité ou coefficient de diffusion indique la facilité qu'a une substance de se **déplacer par diffusion** au sein d'une autre substance. On indique ici des coefficients d'autodiffusion de la substance à travers elle-même.

Document 3 : utilisation de CO_2 SC pour l'extraction de produits naturels

Le dioxyde de carbone supercritique (CO_2 SC) est un solvant de plus en plus utilisé, notamment dans l'industrie agroalimentaire, pour extraire des espèces telles que les vitamines, les huiles essentielles, la caféine…

D'une manière générale, le CO_2 supercritique permet de solubiliser des composés apolaires et de faibles poids moléculaires. Grâce à sa faible température critique (T_c = 31,2°C), le CO_2 se place en tête des fluides supercritiques industriels : il permet de développer des procédés à basse température pour des produits thermosensibles. Comparativement à l'hexane qui est un solvant fréquemment utilisé en agro-alimentaire, le

CO_2 supercritique n'est pas inflammable et pose moins de problèmes de sécurité.

Les coordonnées critiques du dioxyde de carbone sont $T_c = 31{,}2$°C, $P_c = 73{,}8$ bar.

On précise que les coordonnées du point triple du dioxyde de carbone sont : $T_T = -56{,}6$ °C et $P_T = 5{,}2$ bars. On précise la densité critique : $d_c = 0{,}466$.

Les clichés ci-dessous illustrent le changement d'état vers le CO_2 supercritique :



Figure 1.4

Propriétés de solubilité : la masse volumique d'un fluide supercritique (FSC), variable dépendant beaucoup de la température et de la pression, est la grandeur essentielle qui gouverne la solubilité d'une espèce donnée dans le SFC. On a pu modéliser la solubilisation d'une espèce moléculaire A liquide pure dans un FSC noté B par l'équation de réaction suivante :



$$A(\ell) + k\,\mathrm{B}_{\,(\mathrm{FSC})} = \mathrm{AB}_{k\ (\mathrm{FSC})}$$

À cette réaction de solubilisation est associée une constante d'équilibre $K(\mathrm{T})$, dont on connaît la valeur K_1 à une température T_1 donnée. k désigne le nombre moyen (entier) de molécules de fluide supercritique nécessaire pour solubiliser l'espèce A.

La solubilité s de A dans B, exprimée en $\mathrm{g.L^{-1}}$ est donnée par l'équation de Chrastil ci-dessous, très utilisée en agro-alimentaire :

$$\ln(\mathrm{s}) = k\ln(\rho) + \frac{a}{T} + b$$

ρ est la masse volumique du FSC (en $\mathrm{g.L^{-1}}$), k est le coefficient stœchiométrique intervenant dans l'équilibre de solubilisation, T désigne la température absolue en K, a et b sont deux constantes caractéristiques de l'interaction entre A et B.

Exemple : la solubilité de l'huile essentielle de poivre noir a été étudiée dans le dioxyde de carbone supercritique, pour différentes valeurs de température et de pression. On a obtenu les résultats suivants :

Table 1.3. Solubilité de l'huile essentielle de poivre noir dans le CO_2 supercritique en fonction de la température, de la pression et de la masse volumique du FSC.

T (°C)	P (bar)	ρ ($\mathrm{g.L^{-1}}$)	s ($\mathrm{g.L^{-1}}$)
40	150	781	72,8
50	150	701	60,1
40	300	911	124,3
50	300	871	109,3

Questions

À l'aide des documents ci-dessus, répondre aux questions suivantes :

1. Rappeler la définition d'un fluide supercritique. Représenter le diagramme de phase

pression-température pour le CO_2, en identifiant précisément la région où le CO_2 est supercritique.

2. Au vu du tableau 1, que peut-on dire des propriétés physiques d'un fluide supercritique par rapport à celles des états gazeux et liquides ?
3. Au vu du tableau 2, justifier que le CO_2 supercritique soit le principal fluide supercritique utilisé industriellement.
4. Calculer la densité du CO_2 au point critique en considérant qu'il se comporte toujours comme un gaz parfait. La comparer à la densité critique observée d_c et conclure.
5. Commenter la transition conduisant au CO_2 supercritique, visualisée sur les clichés. S'agit-il d'un changement d'état ?
6. Indiquer au moins deux avantages que peut présenter, dans la perspective de la « chimie verte », l'utilisation d'un tel fluide pour extraire des espèces telles que les huiles essentielles, par rapport à un solvant organique comme l'hexane, encore fréquemment utilisé.
7. En observant les résultats donnés dans le tableau 3, indiquer un autre avantage de la technique de solubilisation par fluide SC.
8. Estimer la valeur de k (supposée entière) à l'aide de l'équation de Chrastil dans le cas de l'huile essentielle de poivre noir dans le CO_2 SC.
9. À votre avis, comment est récupérée l'huile essentielle de poivre noir solubilisée dans le CO_2 supercritique ? Quel avantage cela présente-t-il ?

Travail de synthèse : Faire un résumé sous forme d'un tableau des avantages et des inconvénients de l'utilisation du CO_2 supercritique en tant que solvant dans le cadre de la chimie verte.

Corrigés

Les états physico-chimiques de la matière : évolution et équilibre

Corrigés des exercices guidés

Exercice A

1. Domaine 1 : gaz (faible pression) ; domaine 3 : solide (forte pression et faible température) ; domaine 2 : liquide et domaine 4 : fluide supercritique (au-delà du point critique).

2. Le point A est le point triple où les 3 phases solide, liquide et gaz sont à l'équilibre simultanément. Le point B représente le point critique : il s'agit du point de la courbe de vaporisation (évaporation dans le cas de l'eau) au-delà duquel il n'y a plus de différence entre les phases liquide et gaz ; on obtient une seule phase fluide supercritique ($T > T_B$ et $P > P_B$).

3. D'après le texte, l'eau se trouve essentiellement sous forme de glace solide.

4. En reportant les conditions de température (–100 °C à 0 °C soit –273,15 K à –373,15 K) et de pression (600 Pa) de Mars, on voit que l'on se trouve effectivement dans le domaine 3 correspondant à l'eau solide (on utilise la droite horizontale partant du point triple A).

Exercice B

L'acide sulfurique étant considéré comme un diacide fort, il libère quantitativement $2H^+$ en solution (en fait H_3O^+ en solution aqueuse) selon :



$H_2SO_4 \rightarrow 2\,H^+ + SO_4{}^{2-}$.

Ainsi, on a : $\dfrac{n_{H_2SO_4}}{1} = \dfrac{n_{H^+}}{2}$.

On cherche le volume (et donc la quantité de matière) minimal(e) pour dissoudre 1 mole de spodumène, ce qui correspond à l'introduction des réactifs dans les conditions stœchiométriques. La réaction de dissolution du spodumène étant également considérée comme quantitative, on peut écrire :

$$\frac{n_{H^+}}{8} = \frac{n_{\text{spodumène}}}{1} \Rightarrow n_{H_2SO_4} = 4n_{\text{spodumène}}.$$

On a les relations suivantes :

$$\%_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{m_{\text{solution acide}}} ; \rho_{\text{solution acide}} = d \times \rho_{\text{eau}} ; m_{H_2SO_4} = n_{H_2SO_4} \times M_{H_2SO_4}.$$

Le volume de solution acide à utiliser s'écrit :

$$V_{\text{solution acide}} = \frac{m_{\text{solution acide}}}{\rho_{\text{solution acide}}} = \frac{m_{H_2SO_4}}{\%_{H_2SO_4} \times d \times \rho_{\text{eau}}} = \frac{n_{H_2SO_4} \times M_{H_2SO_4}}{\%_{H_2SO_4} \times d \times \rho_{\text{eau}}} = \frac{4n_{\text{spodumène}} \times M_{H_2SO_4}}{\%_{H_2SO_4} \times d \times \rho_{\text{eau}}}$$

Application numérique : $V_{\text{solution acide}} = 0{,}21$ L.

> **Remarque**
> En pratique, un excès d'acide sulfurique est nécessaire pour dissoudre totalement le spodumène.

Exercice C

1.

> **Méthode**
> Afin d'exprimer correctement la constante d'équilibre, il faut identifier la phase de chaque espèce et en déduire l'expression correcte de son activité. On pourra se reporter aux fiches de synthèse.

Pour les solutés, on a, avec $C° = 1$ mol.L^{-1} :

$$a_{CO_2}(aq) = \frac{[CO_2]}{C°} ; a_{HCO_3^-}(aq) = \frac{[HCO_3^-]}{C°} ; a_{CO_3^{2-}}(aq) = \frac{[CO_3^{2-}]}{C°} ; a_{H_3O^+}(aq) = \frac{[H_3O^+]}{C°} ; a_{Ca^{2+}}(aq) = \frac{[Ca^{2+}]}{C°}.$$

Pour le carbonate de calcium solide : $a_{CaCO_3}(s) = 1$. Pour l'eau, solvant de la réaction : $a_{H_2O}(\ell) = 1$.

D'après la loi des équilibres chimiques, on peut écrire avec les concentrations exprimées en mol.L^{-1} :

$$K°_1 = \frac{a_{Ca^{2+}}(aq)_{,\,eq} \times \left(a_{HCO_3^-}(aq)_{,\,eq}\right)^2}{a_{CaCO_3}(s)_{,\,eq} \times a_{CO_2}(aq)_{,\,eq} \times a_{H_2O}(\ell)} = \frac{\dfrac{[Ca^{2+}]_{eq}}{C°} \times \left(\dfrac{[HCO_3^-]_{eq}}{C°}\right)^2}{1 \times \dfrac{[CO_2]_{eq}}{C°} \times 1} = \frac{[Ca^{2+}]_{eq} \times [HCO_3^-]_{eq}^2}{[CO_2]_{eq}}$$

$$K°_2 = \frac{a_{Ca^{2+}}(aq)_{,\,eq} \times a_{CO_3^{2-}}(aq)_{,\,eq}}{a_{CaCO_3}(s)_{,\,eq}} = \frac{\dfrac{[Ca^{2+}]_{eq}}{C°} \times \dfrac{[CO_3^{2-}]_{eq}}{C°}}{1} = [Ca^{2+}]_{eq} \times [CO_3^{2-}]_{eq}$$

$$K°_3 = \frac{a_{HCO_3^-}(aq)_{,\,eq} \times a_{H_3O^+}(aq)_{,\,eq}}{a_{CO_2}(aq)_{,\,eq} \times a_{H_2O}(\ell)^2} = \frac{\dfrac{[HCO_3^-]_{eq}}{C°} \times \dfrac{[H_3O^+]_{eq}}{C°}}{\dfrac{[CO_2]_{eq}}{C°} \times 1} = \frac{[HCO_3^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[CO_2]_{eq}}$$

$$K°_4 = \frac{a_{CO_3^{2-}}(aq)_{,\,eq} \times a_{H_3O^+}(aq)_{,\,eq}}{a_{HCO_3^-}(aq)_{,\,eq} \times a_{H_2O}(\ell)} = \frac{\dfrac{[CO_3^{2-}]_{eq}}{C°} \times \dfrac{[H_3O^+]_{eq}}{C°}}{\dfrac{[HCO_3^-]_{eq}}{C°} \times 1} = \frac{[CO_3^{2-}]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[HCO_3^-]_{eq}}$$

2.

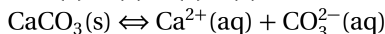
Méthode

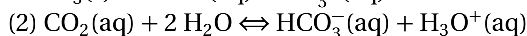
On peut déterminer la constante d'équilibre $K°$ d'une réaction à partir de la valeur d'autres constantes $K°_i$. Pour cela, il faut faire intervenir au numérateur et au dénominateur les activités des espèces qui apparaissent dans les constantes $K°_i$.

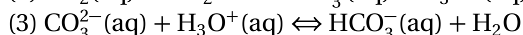
Ici, en faisant intervenir les activités de CO_3^{2-} et H_3O^+ au numérateur et au dénominateur, on peut écrire :

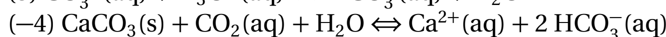
$$K°_1 = \frac{[Ca^{2+}]_{eq}[HCO_3^-]_{eq}^2}{[CO_2]_{eq}} = \left\{[Ca^{2+}]_{eq}[CO_3^{2-}]_{eq}\right\} \times \left\{\frac{[HCO_3^-]_{eq}}{[CO_3^{2-}]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}\right\} \times \left\{\frac{[HCO_3^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}}{[CO_2]_{eq}}\right\}$$

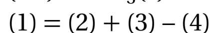
On peut aussi exprimer (1) comme une combinaison linéaire des réactions (2), (3) et (4). On a : (1) = (2) + (3) − (4). En effet :


$CaCO_3(s) \Leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$


(2) $CO_2(aq) + 2\,H_2O \Leftrightarrow HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$


(3) $CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \Leftrightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O$


(−4) $CaCO_3(s) + CO_2(aq) + H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\,HCO_3^-(aq)$


(1) = (2) + (3) − (4)

D'où :

$$K°_1 = \frac{K°_2 K°_3}{K°_4} = 10^{-8,3-6,4+10,3} = 10^{-4,4}.$$

$K°_1 < 10^{-4}$: on peut donc considérer la réaction comme peu avancée dans le sens direct.

3. La dissolution de CO_2 atmosphérique dans des proportions plus importantes a pour conséquence d'augmenter la concentration en $CO_2(aq)$ dissous : $[CO_2]_0 > [CO_2]_{eq}$. Le quotient réactionnel initial Q_1 pour la réaction 1 dans ces nouvelles conditions (avec $[Ca^{2+}]_{eq}$ et $[HCO_3^-]_{eq}$ inchangés par rapport à la situation d'équilibre précédente) est tel que $Q_1 = \frac{[Ca^{2+}]_{eq}[HCO_3^-]_{eq}}{[CO_2]_0} < \frac{[Ca^{2+}]_{eq}[HCO_3^-]_{eq}}{[CO_2]_{eq}} = K°_1$.

Le système évolue donc dans le sens direct ce qui favorise la dissolution du carbonate de calcium et fragilise la coquille de ces organismes marins.

Exercice D

1. Dans l'expression de $K°$, interviennent les pressions partielles à l'équilibre thermodynamique :

$$K° = \frac{a_{CO,\,eq}\, a_{H_2,\,eq}{}^3}{a_{CH_4,\,eq}\, a_{H_2O,\,eq}} = \frac{\frac{P_{CO,\,eq}}{P°} \times \left(\frac{P_{H_2,\,eq}}{P°}\right)^3}{\frac{P_{CH_4,\,eq}}{P°} \times \frac{P_{H_2O,\,eq}}{P°}} = \frac{P_{CO,\,eq}\, P_{H_2,\,eq}^3}{P_{CH_4,\,eq}\, P_{H_2O,\,eq}\,(P°)^2}.$$

2.

> **Méthode**
>
> Il faut utiliser l'expression de la pression partielle d'un gaz en fonction de la pression totale. Pour chaque constituant i, la loi de Dalton s'écrit : $P_i = x_i P = \dfrac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}} P$ avec $n_{\text{tot, gaz}}$ la quantité de matière totale des constituants gazeux.

On a : $n_{\text{tot,gaz}} = n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$Q = \frac{P_{\text{CO}}\, P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4}\, P_{\text{H}_2\text{O}}\, (P°)^2} = \frac{x_{\text{CO}} x_{\text{H}_2}^3}{x_{\text{CH}_4}\, x_{\text{H}_2\text{O}}} \times \left(\frac{P}{P°}\right)^2$$

$$= \frac{\dfrac{n_{\text{CO}}}{n_{\text{tot,gaz}}} \times \left(\dfrac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{tot,gaz}}}\right)^3}{\dfrac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{tot,gaz}}} \times \dfrac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{tot,gaz}}}} \times \left(\frac{P}{P°}\right)^2 = \frac{n_{\text{CO}} n_{\text{H}_2}^3}{n_{\text{CH}_4}\, n_{\text{H}_2\text{O}}\, n_{\text{tot,gaz}}^2} \times \left(\frac{P}{P°}\right)^2$$

À l'état initial, il vient avec

$$n_{\text{tot,gaz,0}} = n_{\text{CO,0}} + n_{\text{H}_2\text{,0}} + n_{\text{CH}_4\text{,0}} + n_{\text{H}_2\text{O,0}} = n_3 + n_4 + n_1 + n_2 = 60 \text{ mol} :$$

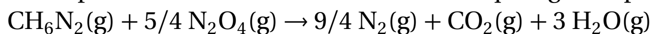
$$Q_0 = \frac{n_{\text{CO,0}} \times n_{\text{H}_2\text{,0}}^3}{n_{\text{CH}_4\text{,0}} \times\ n_{\text{H}_2\text{O,0}}\ \times\ n_{\text{CH}_4} \times n_{\text{tot,gaz,0}}^2} \left(\frac{P}{P°}\right)^2 = \frac{n_3 \times n_4^3}{n_1 \times n_2 \times n_{\text{tot,gaz,0}}^2} \left(\frac{P}{P°}\right)^2 = 1{,}6.$$

3. $Q_0 = 1{,}6 \neq K° = 15$ donc le système n'est pas à l'équilibre chimique initialement. Comme $Q_0 < K°$ donc il y a évolution du système dans le sens direct.

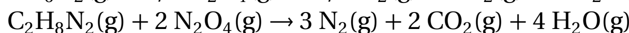
Corrigés des exercices

Exercice 1

1. En prenant un coefficient stœchiométrique égal à 1 pour le dérivé de l'hydrazine :



$CH_6N_2(g) + 5/4\ N_2O_4(g) \longrightarrow 9/4\ N_2(g) + CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$



$C_2H_8N_2(g) + 2\ N_2O_4(g) \longrightarrow 3\ N_2(g) + 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(g)$

2. On a :

$$m_0 = 1 \text{ g} = m_{\text{CH}_6\text{N}_2} + m_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_{\text{CH}_6\text{N}_2} M_{\text{CH}_6\text{N}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4} M_{\text{N}_2\text{O}_4}.$$

Le mélange étant stœchiométrique : $\dfrac{n_{\text{CH}_6\text{N}_2}}{1} = \dfrac{n_{\text{N}_2\text{O}_4}}{5/4} \Longrightarrow n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \dfrac{5}{4} n_{\text{CH}_6\text{N}_2}$; soit :

$$m_0 = n_{\text{CH}_6\text{N}_2} \left(M_{\text{CH}_6\text{N}_2} + \frac{5}{4} M_{\text{N}_2\text{O}_4}\right)$$

Donc $n_{\text{CH}_6\text{N}_2} = \dfrac{m_0}{\left(M_{\text{CH}_6\text{N}_2} + \dfrac{5}{4} M_{\text{N}_2\text{O}_4}\right)}$.

Application numérique : $n_{\text{CH}_6\text{N}_2} = \dfrac{1}{\left(46 + \dfrac{5}{4} \times 92\right)} = 6{,}2 \times 10^{-3}$ mol.

3. La réaction étant quasi-totale et le mélange stœchiométrique, l'avancement réactionnel final vaut : $\xi_f = n_{CH_6N_2}$.

Méthode

Écrire le tableau d'avancement pour déterminer la quantité de matière totale de gaz formé

	$CH_6N_2(\ell)$	+	$5/4N_2O_4(g)$	→	$9/4N_2(g)$	+	$CO_2(g)$	+	$3H_2O(g)$
État initial	$n_{CH_6N_2}$		$5/4n_{CH_6N_2}$		-		-		-
État final	≈ 0		≈ 0		$9/4n_{CH_6N_2}$		$n_{CH_6N_2}$		$3n_{CH_6N_2}$

La quantité de matière $n_{1,gaz}$ vaut alors :

$$n_{1,gaz} = n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{H_2O} = \left(\frac{9}{4} + 1 + 3\right)\xi_f = \left(\frac{9}{4} + 1 + 3\right) n_{CH_6N_2} = 38,8\ \times 10^{-3}\ \text{mol}.$$

4. De même :

	$C_2H_8N_2(\ell)$	+	$2N_2O_4(g)$	→	$3N_2(g)$	+	$2CO_2(g)$	+	$4H_2O(g)$
État initial	$n_{C_2H_8N_2}$		$2n_{C_2H_8N_2}$		-		-		-
État final	≈ 0		≈ 0		$3n_{C_2H_8N_2}$		$2n_{C_2H_8N_2}$		$4n_{C_2H_8N_2}$

$$m_0 = 1\ \text{g} = m_{C_2H_8N_2} + m_{N_2O_4} = n_{C_2H_8N_2}M_{C_2H_8N_2} + n_{N_2O_4}M_{N_2O_4}.$$

Le mélange étant stœchiométrique : $\dfrac{n_{C_2H_8N_2}}{1} = \dfrac{n_{N_2O_4}}{2} \Longrightarrow n_{N_2O_4} = 2n_{C_2H_8N_2}$.

En raisonnant comme précédemment, on trouve :

$$n_{C_2H_8N_2} = \frac{m_0}{\left(M_{CH_6N_2} + 2M_{N_2O_4}\right)}.$$

Application numérique : $n_{CH_6N_2} = \dfrac{1}{(60\ +\ 2\ \times\ 92)} = 4,1 \times 10^{-3}$ mol.

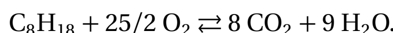
La réaction étant quasi-totale et le mélange stœchiométrique, l'avancement réactionnel final vaut : $\xi_f = n_{C_2H_8N_2}$. La quantité de matière totale de gaz formé en fin de réaction $n_{2,gaz}$ vaut alors :

$$n_{2,gaz} = n_{N_2} + n_{CO_2} + n_{H_2O} = (3+2+4)\xi_f = 9n_{C_2H_8N_2} = 3,69\ \times 10^{-2}\ \text{mol}.$$

5. $n_{1,gaz} > n_{2,gaz}$: la monométhylhydrazine est donc le meilleur propergol.

Exercice 2

1. Réaction de combustion de l'octane avec le dioxygène en phase gaz :



$$C_8H_{18} + 25/2\ O_2 \rightleftarrows 8\ CO_2 + 9\ H_2O.$$

2.

Méthode

Pour calculer les quantités de matière, attention aux unités !!
Rappel : $1\ \mathrm{L} = 10^{-3}\ \mathrm{m}^3$.

$m_{\text{octane}} = \rho_{\text{octane}} V_{\text{octane}}$ d'où $n_{\text{octane}} = \dfrac{m_{\text{octane}}}{M_{\text{octane}}} = \dfrac{\rho_{\text{octane}} V_{\text{octane}}}{M_{\text{octane}}}$.

Les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$\frac{n_{\text{octane}}}{1} = \frac{n_{O_2}}{25/2} \Longrightarrow n_{O_2} = \frac{25}{2} n_{\text{octane}} = \frac{25}{2} \frac{\rho_{\text{octane}} V_{\text{octane}}}{M_{\text{octane}}}.$$

Or, 1 mole de O_2 occupe un volume de 22,4 L dans les conditions choisies donc le volume de dioxygène correspondant vaut : $V_{O_2} = n_{O_2} V_m = \dfrac{25}{2} \times \dfrac{\rho_{\text{octane}} V_{\text{octane}} V_m}{M_{\text{octane}}}$.

On demande le volume d'air nécessaire à la combustion : le volume de dioxygène calculé précédemment représente 20 % du volume d'air nécessaire donc

$V_{\text{air}} = 5\ V_{O_2} = \dfrac{125}{2} \times \dfrac{\rho_{\text{octane}} V_{\text{octane}} V_m}{M_{\text{octane}}}$

Application numérique : $V_{\text{air}} = \dfrac{\frac{125}{2} \times \left(700 \times 10^3 \times 6 \times 10^{-3} \times 22,4\right)}{114} = 52,0 \times 10^3\ \mathrm{L} =$ $52,0\ \mathrm{m}^3$.

3. En utilisant l'équation de la réaction :

$$\frac{n_{CO_2}}{8} = n_{\text{octane}} \Longrightarrow n_{CO_2} = 8 n_{\text{octane}} \Longrightarrow V_{CO_2} = 8 \times \frac{\rho_{\text{octane}} V_{\text{octane}} V_m}{M_{\text{octane}}}.$$

Application numérique : $V_{CO_2} = 8 \times \dfrac{700 \times 10^3 \times 6 \times 10^{-3}}{114} \times 22,4 = 6,6 \times 10^3\ \mathrm{L} = 6,6\ \mathrm{m}^3$ pour 100 km.

4. $n_{CO_2} = 8 n_{\text{octane}} = 8 \times \dfrac{\rho_{\text{octane}} V_{\text{octane}}}{M_{\text{octane}}} = 295$ mol soit $m_{CO_2} = n_{CO_2} M_{CO_2} = 295 \times 44 =$ $1,3 \times 10^4$ g pour 100 km parcourus. Ainsi, 130 g de dioxyde de carbone sont émis par km parcouru.

Exercice 3

À l'aide de la loi de l'équilibre chimique, on établit l'expression de K° en fonction des différentes pressions partielles à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{P_{N_2O_4,\text{eq}} P^\circ}{P^2_{NO_2,\text{eq}}}.$$

On sait que $P_{\text{tot,eq}} = P_{NO_2,\text{eq}} + P_{N_2O_4,\text{eq}}$; $P_{N_2O_4,\text{eq}} = P_{\text{tot,eq}} - P_{NO_2,\text{eq}}$.

En remplaçant dans K°, on obtient :

$$K^\circ = \frac{(P_{\text{tot,eq}} - P_{NO_2,\text{eq}}) P^\circ}{P^2_{NO_2,\text{eq}}}.$$

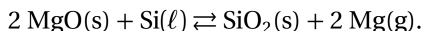
Ce qui donne l'équation du second degré en $P_{NO_2,eq}$ suivante :

$$\frac{K^\circ}{P^\circ} P^2_{NO_2,eq} + P_{NO_2,eq} - P_{tot,eq} = 0.$$

On trouve $P_{NO_2,eq}$= 0,58 bar et donc $P_{N_2O_4,eq} = P_{tot,eq} - P_{NO_2,eq} = 3{,}42$ bar.

Exercice 4

1. À 1 773 K, l'équation de la réaction s'écrit, en tenant compte des températures de changement d'état :



$$2\,MgO(s) + Si(\ell) \rightleftarrows SiO_2(s) + 2\,Mg(g).$$

2. D'après l'expression de K° en fonction des activités :

$$K^\circ = \frac{a^2_{Mg(g),eq}\, a_{SiO_2(s),eq}}{a^2_{MgO(s),eq}\, a_{Si(\ell),eq}} = \frac{\left(P_{eq}/P^\circ\right)^2 \times 1}{1^2 \times 1} = \left(\frac{P_{eq}}{P^\circ}\right)^2 ;$$

soit : $P_{eq} = P^\circ\sqrt{K^\circ} = 8,8 \times 10^{-3}$ bar.

3. On souhaite produire du magnésium, c'est-à-dire faire évoluer le système dans le sens direct ; cela correspond à la condition : $Q < K^\circ$.

Or, $K^\circ = \left(\frac{P_{eq}}{P^\circ}\right)^2$ et $Q = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2$ d'où la condition : $P < P_{eq}$.

On pourra éliminer le magnésium gazeux au fur et à mesure de sa formation pour diminuer la pression de façon à la maintenir inférieure à P_{eq} et faciliter ainsi sa formation.

Exercice 5

1. Il faut écrire le tableau d'avancement :

	SO_2Cl_2(g)	=	SO_2(g)	+	Cl_2(g)	$n_{Tot,gaz}$
État initial	n_0		-		-	n_0
À un instant t	$n_0 - \xi$		ξ		ξ	$n_0 + \xi$
État final (à l'équilibre)	$n_0 - \xi_{eq}$ $= n_0 - \alpha n_0$		ξ_{eq} $= \alpha n_0$		ξ_{eq} $= \alpha n_0$	$n_0 + \xi_{eq}$ $= n_0 + \alpha n_0$

Le coefficient de dissociation est défini par : $\alpha = \frac{n_{SO_2Cl_2},\text{ dissocié à l'équilibre}}{n_{SO_2Cl_2},\text{ présent initialement}}$ soit $\alpha = \frac{\xi_{eq}}{n_0}$.

Donc, en utilisant la loi de l'équilibre chimique et la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$K^\circ{}_1 = \frac{P_{Cl_2,eq}P_{SO_2,eq}}{P_{SOCl_2,eq}P^\circ} = \frac{n_{Cl_2,eq}n_{SO_2,eq}RT}{n_{SOCl_2,eq}VP^\circ} = \frac{\alpha^2 n_0 RT}{(1-\alpha)VP^\circ}.$$

Or, d'après l'énoncé, $\frac{n_0RT}{V} = P_0 = 1,0 \text{ bar} = P^\circ$.

Donc l'expression de $K^\circ{}_1$ se simplifie et devient :

$$K^\circ{}_1 = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)}.$$

Ce qui donne l'équation du second degré :

$$\alpha^2 + K^\circ{}_1\alpha - K^\circ{}_1 = 0.$$

Application numérique : $\alpha = 0{,}73$.

2. (a) Écrivons la loi des gaz parfaits à l'instant initial : $P_0V = n_0RT$; $P_0 = \frac{n_0RT}{V} = C_0RT$ avec $C_0 = \frac{n_0}{V}$ la concentration initiale en chlorure de sulfuryle dans l'enceinte.

D'où : $C_0 = \frac{P_0}{RT} = \frac{51{,}9 \times 10^3}{8{,}31 \times (320 + 273)} = 10{,}5 \text{ mol.m}^{-3} = 1{,}05 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

(b) En reprenant le tableau d'avancement de la question **1.** et en écrivant la loi des gaz parfaits pour l'ensemble de la phase gaz en faisant intervenir la quantité de matière totale de gaz :

$$PV = n_{\text{tot,gaz}}RT \Longrightarrow P = \frac{n_{\text{tot,gaz}}}{V}RT = \frac{\xi RT}{V} + P_0.$$

En notant x l'avancement volumique à un instant t, on a : $x = \frac{\xi}{V} = \frac{P - P_0}{RT}$.

Cette relation permet de calculer l'avancement réactionnel volumique x par mesure de la pression P à un instant t, connaissant P_0 et T.

(c) Puisque la réaction de décomposition du chlorure de sulfuryle est quasi-totale, on peut écrire : $[SO_2Cl_2]_\infty = C_0 - x_\infty = 0 \Longrightarrow x_\infty = C_0$ d'où : $P_\infty = 2C_0RT = 2P_0 = 103,8\ kPa$.

Corrigé du problème

Problème

1. À haute température, la pression devient une fonction linéaire de la température, ce qui est cohérent avec la loi des gaz parfaits, $PV = n_{\text{gaz}}\,RT$. Graphiquement, on lit $P = 50 \times 10^3$ Pa pour $T = 100$ °C ; on en déduit :

$$P = \frac{50 \times 10^3}{100 + 273}\ T\ = a\ T \text{ avec } a = 134\ Pa.K^{-1}.$$

Par identification, on a donc $a = \frac{n_{\text{gaz}}R}{V}$.

D'après le tableau d'avancement :

	Pa (g)	=	3 A (g)	$n_{Tot,gaz}$
État initial	n_0		-	n_0
État final	$n_0 - \xi_f$		$3\ \xi_f$	$n_0 + 2\xi_f$

Donc à l'état final, $n_{\text{gaz,final}} = n_0 + 2\xi_f$ Il est précisé qu'à 100 °C, le paraldéhyde n'est présent qu'à l'état de traces donc $\xi_f = n_0$ soit $n_{\text{gaz,final}} = 3\ n_0$.

Ainsi, $a = \frac{3n_0R}{V}$ donc $n_0 = \frac{aV}{3R}$.

Application numérique : $n_0 = \frac{134 \times 50 \times 10^{-6}}{3 \times 8{,}31} = 2{,}7 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Et donc $n_A = 8{,}0 \times 10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$.

2. Quand la température augmente, la pression totale augmente. Or, celle-ci dépend de $n_0 + 2\ \xi_{\text{eq}}$ donc cela signifie que ξ_{eq} augmente. Le système évolue dans le sens direct lors d'une augmentation de température.

3. P_A* est l'ordonnée du point d'abscisse T de la droite modélisée (fonction linéaire tracée en pointillés).

4. D'après la loi de l'équilibre chimique, la constante d'équilibre a pour expression :

$$K^\circ{}_1 = \frac{P^3_{\text{A,eq}}}{P_{\text{Pa,eq}}(P^\circ)^2}.$$

Or, $P_{\text{A,eq}} = \dfrac{n_{\text{A,eq}}}{n_{\text{Tot,gaz}}} P_{\text{eq}}$ et $P_{\text{Pa,eq}} = \dfrac{n_{\text{Pa,eq}}}{n_{\text{Tot,gaz}}} P_{\text{eq}}$

D'après le tableau d'avancement : $P_{\text{A,eq}} = \dfrac{3\xi_{\text{eq}}}{n_0 + 2\xi_{\text{eq}}} P_{\text{eq}}$ et $P_{\text{Pa,eq}} = \dfrac{n_0 - \xi_{\text{eq}}}{n_0 + 2\xi_{\text{eq}}} P_{\text{eq}}$

Donc en remplaçant dans K° :

$$K^\circ = \frac{\left(3\xi_{\text{eq}}\right)^3 P^2_{\text{eq}}}{\left(n_0 - \xi_{\text{eq}}\right)\left(n_0 + 2\xi_{\text{eq}}\right) P^{\circ 2}}$$

Il suffit de remplacer n_0 et ξ par leurs expressions en fonction de P_A* et P_{eq}. En effet,

$$P^*_{\text{A}} = \frac{3n_0RT}{V} \text{ et } P_{\text{eq}} = \frac{\left(n_0 + 2\xi_{\text{eq}}\right)RT}{V}.$$

Donc $n_0 = \dfrac{P^*_{\text{A}}V}{3RT}$

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{1}{2}\left(\frac{P_{\text{eq}}V}{RT} - n_0\right) = \frac{1}{2}\frac{V}{RT}\left(P_{\text{eq}} - \frac{P^*_{\text{A}}}{3}\right).$$

En remplaçant dans l'expression de K° :

$$K^\circ = \frac{\left(\frac{3}{2}\left(P_{\text{eq}} - \frac{P^*_{\text{A}}}{3}\right)\right)^3 P^2_{\text{eq}}}{\left(\frac{P^*_{\text{A}}}{2} - \frac{P_{\text{eq}}}{2}\right) P^2_{\text{eq}} P^{\circ 2}} = \frac{\left(3P_{\text{eq}} - P^*_{\text{A}}\right)^3}{8\left(\frac{P^*_{\text{A}}}{2} - \frac{P_{\text{eq}}}{2}\right) P^{\circ 2}} = \frac{\left(3P_{\text{eq}} - P^*_{\text{A}}\right)^3}{4\left(P^*_{\text{A}} - P_{\text{eq}}\right) P^{\circ 2}}.$$

5. À 40 °C, on lit $P_{eq} = 39 \times 10^3$ Pa et $P^*_A = 40 \times 10^3$ Pa soit $K^\circ = 11$.
La réaction est très peu favorisée.
Cette détermination de K° n'est pas très précise étant donné l'exploitation graphique...

Corrigés de l'analyse documentaire

Analyse documentaire

1. Fluide supercritique = état du corps pur pour $T > T_C$ et $P > P_C$, T_C et P_C désignant les température et pression critiques.

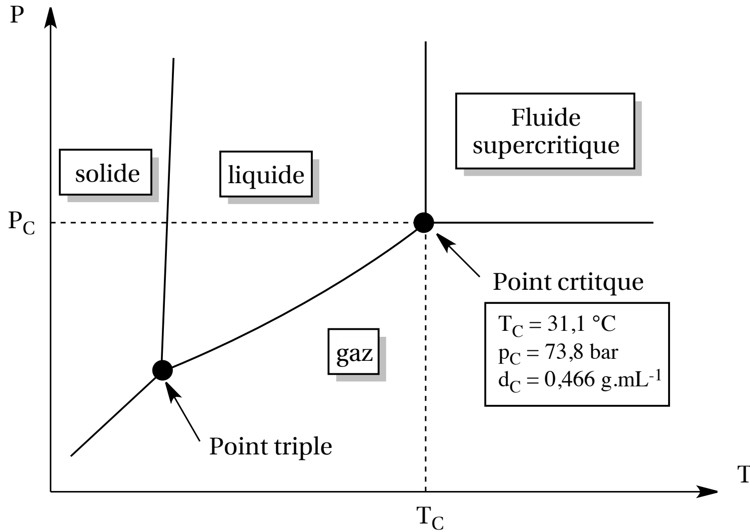


Figure 1.5

2. Les propriétés physiques d'un fluide supercritique (FSC) sont **intermédiaires entre les états gazeux et liquides** : la densité du FSC se rapproche en particulier de celle d'un liquide tout en restant inférieure alors que la viscosité du FSC se rapproche de celle d'un gaz. La diffusivité est également plus importante que celle d'un liquide et inférieure à celle d'un gaz.

3. La température critique ($T_c = 31{,}1$ °C) du CO_2 est faible, ce qui limite les risques de dégradation thermique des molécules dissoutes dans le CO_2 supercritique. La pression critique ($P_c = 73{,}8$ bar) est également acceptable (bien moins élevée que celle de l'eau). Enfin, le CO_2 est très inerte chimiquement (au contraire de l'eau) et non inflammable (au contraire des alcanes).

4. On utilise la loi des gaz parfaits : $PV = nRT = \dfrac{m}{M}RT$ d'où $\rho = \dfrac{m}{V} = \dfrac{PM}{RT}$.

Soit dans les conditions du point critique :

$$\rho = \frac{P_c M}{RT_c}.$$

Application numérique : $\rho = 129$ kg.m^{-3} $= 0{,}129$ g.mL^{-3} d'où $d = \dfrac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = 0{,}129$.

On a bien $d < d_c$ ce qui est conforme aux résultats de la question 2.

5. On part d'un système diphasé CO_2 gaz/CO_2 liquide que l'on comprime le long de la courbe de vaporisation du CO_2 (1er cliché). Au fur et à mesure que l'on se rapproche du point critique, les propriétés des phases gaz et liquides se rapprochent (2e cliché) jusqu'à aboutir au-delà du point critique au fluide supercritique constitué d'une seule phase (3e cliché). La transition est continue : il ne s'agit donc pas d'un changement d'état du gaz (ou du liquide) vers le fluide supercritique.

6. Le CO_2 SC ne génère pas de déchets de solvant (il est recyclé sous forme de gaz) et n'est pas inflammable (sécurité accrue).

7. En jouant sur la température et sur la pression dans le domaine supercritique, on peut faire varier (« *tuning* » en anglais) la densité ρ du CO_2 et ainsi la solubilité s des différentes espèces.

8. Notons :

$s_1 = s(T_1 = 40°C, P_1 = 150 \text{ bar})$; $s_2 = s(T_1 = 40°C, P_2 = 300 \text{ bar})$;
$\rho_1 = \rho(T_1 = 40°C, P_1 = 150 \text{ bar})$ $\rho_2 = \rho(T_1 = 40°C, P_2 = 300 \text{ bar})$
$s_3 = s(T_2 = 50°C, P_1 = 150 \text{ bar})$ $s_4 = s(T_2 = 50°C, P_2 = 300 \text{ bar})$;
$\rho_3 = \rho(T_2 = 50°C, P_1 = 150 \text{ bar})$ $\rho_4 = \rho(T_2 = 50°C, P_2 = 300 \text{ bar})$

Par différence à T constante, on obtient :

$$k = \frac{\ln\left(\frac{s_2}{s_1}\right)}{\ln\left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right)} = 3,5 \quad \text{et} \quad \frac{\ln\left(\frac{s_4}{s_3}\right)}{\ln\left(\frac{\rho_4}{\rho_3}\right)} = 2,75 \text{ soit } k = 3 \text{ environ } (k \text{ entier sans dimension}).$$

9. On réalise une détente de l'extrait à partir du domaine supercritique jusqu'à T et P ambiante : le CO_2 est alors gazeux. En s'évaporant, il laisse le résidu exempt de toutes traces de CO_2.

Travail de synthèse

10. Listons dans un tableau les avantages et les inconvénients de l'utilisation du CO_2 supercritique en tant que solvant dans le cadre de la chimie verte :

Avantages du CO_2 supercritique	**Inconvénients du CO_2 supercritique**
• Fluide chimiquement inerte, possédant des propriétés de solubilité proches d'un solvant organique comme l'hexane. • Densité ajustable en fonction des conditions de température et de pression dans la zone supercritique. • Extrait et matrice exempts de CO_2 qui s'évapore en dehors de la zone supercritique. • Solvant d'extraction compatible avec les principes de la chimie verte : recyclable ne donnant pas lieu à des déchets.	• Solvant limité à l'extraction de molécules peu polaires ou de petites molécules polaires (l'utilisation de cosolvant pour extraire des molécules plus polaires pose le problème du retraitement du cosolvant). • Coût des installations (dispositif de pompage et de mise sous pression du CO_2).

VUIBERT PRÉPAS

CHIMIE

PCSI

MÉTHODES • EXERCICES • PROBLÈMES

Des ouvrages pour faire la différence :

- des synthèses de cours et de méthode pour acquérir les connaissances indispensables et réviser efficacement,
- de nombreux exercices intégralement corrigés pour s'entraîner et se mettre en situation d'épreuve : exercices guidés, exercices d'application, analyses documentaires et problèmes de synthèse.

SOMMAIRE

1. Les états physico-chimiques de la matière : évolution et équilibre – 2. Cinétique chimique – 3. Périodicité des propriétés chimiques des éléments – 4. Architecture des molécules et interactions intermoléculaires – 5. Nomenclature, représentation et stéréochimie des molécules – 6. Analyse spectroscopique – 7. Réactivité en chimie organique, substitutions nucléophiles et éliminations – 8. Additions nucléophiles et stratégie de synthèse – 9. Cristallochimie – 10. Réactions d'oxydoréduction – 11. Réactions acido-basiques – 12. Réactions de complexation – 13. Réactions de précipitation – 14. Diagrammes E-pH et E-pL – 15. Activation et protection de fonctions – 16. Oxydoréduction en chimie organique.

Les auteurs :

Jérôme Appenzeller est professeur en classes préparatoires scientifiques au lycée Vaugelas à Chambéry.

Jeanne-Laure Dormieux est professeur en BTS « Métiers de la chimie » au lycée d'Arsonval à Saint-Maur-des-Fossés.

Alizée Morland est professeur en classes préparatoires scientifiques au lycée d'Arsonval à Saint-Maur-des-Fossés.

Claire Vilain est responsable éditoriale du site institutionnel *CultureSciences-Chimie*. Elle a enseigné de nombreuses années en classes préparatoires scientifiques.

ISBN : 978-2-311-40224-7



www.Vuibert.fr

